

Chemical prepn. of fatty acid mono-ester(s) of D-fructose - useful amphiphile(s) in cosmetic, buccal, dental, pharmaceutical and food compsns.

Patent Number : FR2696467

International patents classification : C07H-003/02 A23L-001/30 A61K-007/00 A61K-031/70

• Abstract :

FR2696467 A Prepn. of fatty acid monoesters of D-fructose comprises formation of a mixed anhydride of formula (I) in an organic solvent. This is reacted with D-fructose in the same solvent, in the presence of a base to give the required monoesters. R = 7-21C alkyl or alkenyl, or a defined mixt. of these; R' = 2-10C alkyl.

Also claimed are fatty acid monoesters of D-fructose of formulas (II) and (III). R1 = H or -C(=O)R; only one R1 is -C(=O)R.

USE/ADVANTAGE - Use of (II) and (III) in cosmetic, buccal, dental, pharmaceutical and food compsns. is claimed. (II) and (III) are amphiphiles. Some of them can form vesicles, useful as vehicles in cosmetic, pharmaceutical and food compsns.. Others readily foam, useful in cosmetic and dental compsns.. Octanoic esters of D-fructose are able to restore the permeability barrier of delipidised skin, useful in treating dry and damaged skin. The method gives good yields (better than 60%). (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : FR2696467 A1 19940408 DW1994-17 C07H-003/02 I2p * AP: 1992FR-0011770 19921005
Priority n° : 1992FR-0011770 19921005
Covered countries : 1
Publications count : 1

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (OREA) L'OREAL SA
Inventor(s) : PHILIPPE M

• Accession codes :

Accession N° : 1994-137841 [17]
Sec. Acc. n° CPI : C1994-063661

• Derwent codes :

Manual code : CPI: B07-A02 B14-E10
 B14-E11 B14-N06 B14-R01 D08-A D08-B
 E07-A02H
Derwent Classes : B03 D13 D21 E13
Compound Numbers : 9417-09901-N 9417-09901-P 9417-09901-N 9417-09901-P

• Update codes :

Basic update code : 1994-17

Others :

Image Copyright

Thomson Derwent

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 696 467

②1 N° d'enregistrement national : 92 11770

⑤1 Int Cl⁵ : C 07 H 3/02, A 61 K 7/00, 31/70, A 23 L 1/30

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 05.10.92.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : Société Anonyme dite : L'OREAL —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Philippe Michel.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 08.04.94 Bulletin 94/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

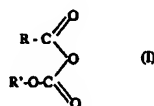
⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Nony & Cie.

⑤4 Procédé de préparation de monoesters d'acides gras du D-fructose et leur utilisation dans les domaines cos-
métique, bucco-dentaire, pharmaceutique et alimentaire.

⑤7 Procédé de préparation de monoesters d'acides gras
du D-fructose consistant en un premier temps à former
dans un solvant organique, un anhydride mixte de formule
(I):



dans laquelle:

R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou al-
cényle, ayant de 7 à 21 atomes de carbone ou R repré-
sente un mélange défini de tels radicaux alkyle ou alcényle,
et R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant
de 2 à 10 atomes de carbone, par réaction, en présence
d'une base, d'un acide R-COOH, R ayant la même signifi-
cation que ci-dessus, et d'un chloroformiate d'alkyle
ClCOOR', R' ayant la même signification que ci-dessus, et
dans un deuxième temps, à faire réagir ledit anhydride
mixte de formule (I) en solution dans ledit solvant organi-
que essentiellement en présence d'une base, avec du D-
fructose monoesters d'acides gras ainsi obtenus; composi-
tions cosmétique, bucco-dentaire, pharmaceutique et ali-
mentaire les contenant.

FR 2 696 467 - A1



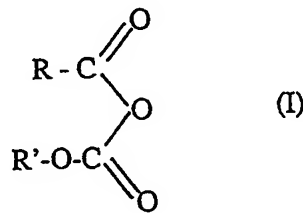
La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation de monoesters d'acides gras du D-fructose et leur utilisation dans différents domaines de l'industrie et en particulier dans les domaines cosmétique, bucco-dentaire, pharmaceutique et alimentaire.

Il a déjà été proposé dans l'article de Von E. Reinefeld et al., Zucker, n°9, p.236-241, 1968, la préparation de monoesters d'acides gras du D-fructose par réaction d'un chlorure d'acide gras sur le D-fructose. Ce procédé présente l'inconvénient de conduire à des rendements relativement faibles ($\leq 51\%$) et à la formation de quantités de di- et tri-esters ($> 39\%$ notamment dans le cas de l'ester décanoïque), ne permettant pas de réaliser dans de bonnes conditions une purification par chromatographie sur plaque de gel de silice.

Comme autre procédé de préparation d'esters d'acides gras du D-fructose, on peut également citer le procédé décrit dans le brevet français n° 74.29240 (2.270.321) par culture d'un microorganisme utilisant le fructose, appartenant aux genres *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Nocardia* ou *Mycobactérium*, et capable de produire des esters d'acides gras de fructose dans un milieu contenant du fructose comme source de carbone, formant des esters d'acides gras du fructose par voie intra-cellulaire et la récupération des esters à partir des cellules microbiennes.

Après diverses études, on a maintenant constaté de façon inattendue, qu'il était possible d'obtenir, avec de bons rendements ($> 60\%$) des monoesters d'acides gras du D-fructose par l'intermédiaire de la méthode à l'anhydride mixte carboxylique-carbonique.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation de monoesters d'acides gras du D-fructose, celui-ci consistant en un premier temps à former dans un solvant organique, un anhydride mixte de formule (I) :



dans laquelle :

R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou alcényle, ayant de 7 à 21 atomes de carbone ou R représente un mélange défini de tels radicaux alkyle ou alcényle, et R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 10 atomes de carbone, par réaction, en présence d'une première base, d'un acide R-COOH, R ayant la même signification que ci-dessus, et d'un chloroformiate d'alkyle ClCOOR', R' ayant la même signification que ci-dessus, et dans un deuxième temps, à faire réagir ledit anhydride mixte de formule (I) en solution dans ledit solvant organique, avec du D-fructose, éventuellement en présence d'une deuxième base.

La première et deuxième base peuvent être identiques ou différentes.

Comme solvant organique réactionnel, on peut utiliser selon l'invention le tétrahydrofuranne, le N,N-diméthylformamide, la pyridine, la N-méthylpyrrolidone, le

N,N-diméthylacétamide ou un mélange de ces solvants.

La base servant à l'activation de l'acide gras est de préférence une base organique choisie parmi la triéthylamine, la pyridine, la 4-diméthylaminopyridine, la tributylamine ou encore la N-méthylmorpholine.

5 La deuxième étape, ou étape d'estérification, peut être éventuellement réalisée après essorage des sels formés lors de la première étape et le D-fructose est de préférence en solution dans la pyridine, ou éventuellement dans la N-méthylpyrrolidone, le N,N-diméthylformamide ou le N,N-diméthylacétamide.

10 A la solution de D-fructose, on peut éventuellement ajouter une base choisie parmi la triéthylamine, la pyridine, la 4-diméthylaminopyridine, la tributylamine ou encore la N-méthylmorpholine.

On utilise de préférence selon l'invention au moins trois équivalents de D-fructose par rapport à l'acide gras mis à réagir lors de la première étape.

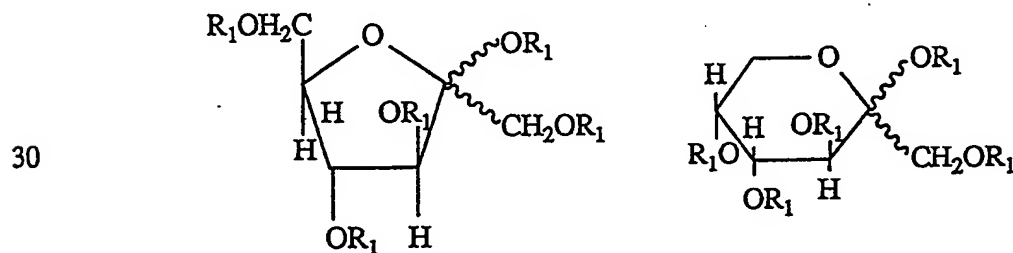
15 Selon l'invention, le chloroformiate d'alkyle est de préférence choisi parmi le chloroformiate d'éthyle et le chloroformiate d'isopropyle.

Après la fin de la réaction, les solvants sont évaporés et le produit résultant peut être soit chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant de préférence un mélange de solvants à base de chlorure de méthylène et de méthanol, soit extrait à l'aide d'un mélange de solvants eau-acétate d'éthyle.

20 La température de réaction du procédé selon l'invention est généralement comprise entre -25 et +40°C et le temps de réaction entre 3 et 15 heures.

L'acide gras R-COOH est de préférence choisi parmi l'acide octanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide hexadécanoïque et l'acide oléique.

25 Les monoesters d'acides gras du D-fructose obtenus par le procédé selon l'invention peuvent être représentés par les formules suivantes :



dans lesquelles :

35 R_1 représente un atome d'hydrogène ou le radical $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--R}$,
R représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou alcényle ayant de 7 à 21 atomes de carbone, ou R représente un mélange défini de tels radicaux alkyle ou alcényle,

sous réserve que l'un et seulement l'un des radicaux R_1 représente le radical $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--R}$.

Les monoesters d'acides gras du D-fructose sont obtenus par le procédé selon l'invention avec un rendement supérieur à 60 % après purification, opération par laquelle on élimine les produits de départ n'ayant pas réagi ainsi que les diesters (< 10 %) et triesters (< 1 %).

5 La détermination des structures des produits obtenus a été réalisée par RMN¹³C dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutérié et par spectroscopie de masse.

Le procédé selon l'invention par rapport aux procédés connus tels que le procédé faisant intervenir un chlorure d'acide gras permet une activation très rapide de l'acide gras, et l'utilisation "in situ" de sa forme activée donnant un rendement élevé en monoesters du

10 D-fructose.

L'intérêt d'obtenir un rendement élevé en monoesters est tout à fait primordial pour la valorisation et l'utilisation de ces dérivés du D-fructose en tant qu'amphiphiles dans les domaines cosmétique, pharmaceutique, bucco-dentaire et alimentaire.

15 Les monoesters d'acides gras du D-fructose tels que définis précédemment présentent de très intéressantes propriétés et trouvent notamment une application dans les domaines cosmétique, pharmaceutique et alimentaire.

Parmi ces propriétés, on doit tout particulièrement mentionner la possibilité, notamment pour les monoesters du D-fructose dans lesquels R représente un radical alkyle entre 11 et 21 atomes de carbone, de former à l'état hydraté et en association avec du

20 cholestérol et du dicétylphosphate de sodium, des phases lamellaires dispersibles sous forme de vésicules. Les proportions respectives entre les monoesters du D-fructose, le cholestérol et le dicétylphosphate de sodium peuvent être par exemple de 47,5/47,5/5 ou de 62,5/32,5/5. Ces vésicules peuvent permettre notamment de véhiculer différentes matières actives connues dans les domaines cosmétique, pharmaceutique et alimentaire.

25 Par ailleurs, certains monoesters du D-fructose tels que les monoesters octanoïques et décanoïques (R = C₇ et C₉) peuvent être incorporés dans l'eau à une concentration de 1 à 5 % et ainsi former des solutions très moussantes offrant une compacité de mousse importante. Cette propriété est particulièrement recherchée dans le cadre d'application dans les domaines cosmétique et bucco-dentaire.

30 Enfin, les monoesters d'acides gras du D-fructose tels que les monoesters octanoïques ont une activité de restauration de la barrière de perméabilité à l'eau (diminution de la perte insensible en eau de 18 %) sur un Stratum Corneum préalablement délipidé. Cette activité inattendue est primordiale notamment dans les domaines cosmétique et pharmaceutique dans la recherche de la réhydratation des peaux desséchées et abîmées.

35 La présente invention a donc également pour objet une composition cosmétique, bucco-dentaire, pharmaceutique ou alimentaire contenant dans un véhicule approprié au moins un monoester d'acide gras du D-fructose tel qu'obtenu et défini ci-dessus.

Dans les compositions selon l'invention, les monoesters d'acides gras du D-fructose sont généralement présents à une concentration comprise entre 0,01 et 30 % en poids par

rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,5 et 15 % en poids.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes, notamment sous forme de lotions, moussantes ou non moussantes, d'émulsions de consistance liquide ou semi-liquide telles que des laits obtenus par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse ou inversement, de suspensions ou d'émulsions de consistance molle du type crème ou pommade, de gels ou de préparations solides telles que des sticks, des pains de nettoyage, des tampons imprégnés ou encore sous forme de masques hydratants.

Comme véhicule des compositions selon l'invention, on peut utiliser de l'eau, des solvants organiques compatibles avec une application topique tels que l'acétone, le glycérol, l'alcool isopropylique, l'alcool éthylique, les triglycérides d'acides gras en C_6-C_{24} , les éthers de glycol tels que les éthers d'alkyle inférieur de mono- ou diéthylèneglycol, dont le radical alkyle a de 2 à 4 atomes de carbone.

On peut également utiliser comme solvant des esters de polyalkylèneglycol et d'acide à chaîne courte en C_1-C_4 ou encore des silicones volatiles.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des corps gras tels que des huiles naturelles ou synthétiques.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents épaississants ou gélifiants tels que la cellulose ou des dérivés de cellulose. Les agents épaississants peuvent être également des polymères acryliques, des alginates, des gommes telles que la gomme de xanthane, de guar, de caroube ou la gomme arabique ou encore des polyéthylèneglycols, des bentonites et des montmorillonites.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des substances actives comme des agents hydratants ainsi que des adjuvants tels que des agents antioxydants, des agents conservateurs, des parfums ou des colorants.

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de solutions ou de dispersions contenant les monoesters d'acides gras du D-fructose sous forme vésiculaire, les vésicules pouvant alors servir d'agent d'encapsulation pour des ingrédients actifs lipophiles ou hydrophiles.

30 **PROCEDE GENERAL DE PREPARATION DES MONOESTERS D'ACIDES GRAS DU D-FRUCTOSE**

L'acide carboxylique $R-COOH$ est mis en solution dans un solvant organique tel que le tétrahydrofuranne à 25 % (P/V). A cette solution, on ajoute 1,05 eq. de triéthylamine et le milieu est agité à température ambiante pendant une heure. La solution du sel de triéthylamine obtenue est alors ajoutée à une solution de chloroformiate d'alkyle $ClCOOR'$, de préférence le chloroformiate d'isopropyle (1 eq.) dans le tétrahydrofuranne (10 % P/V) refroidi à $-20^{\circ}C$ avec un bain alcool/carboglace.

Après addition, le milieu est laissé sous agitation au minimum trois heures.

Le D-fructose (3 eq.) est parallèlement mis en solution dans un solvant basique tel que par exemple la pyridine anhydre (8 g pour 100 ml) et le milieu précédent, éventuellement filtré, est additionné à la solution de D-fructose à température ambiante pendant au moins 3 heures.

5 Après évaporation des solvants, le produit est soit chromatographié sur colonne de gel de silice à l'aide d'un mélange de solvants à base de chlorure de méthylène et de méthanol, soit extrait à l'aide d'un mélange de solvants à base d'eau et d'acétate d'éthyle.

Selon ce procédé général, on a préparé les monoesters d'acides gras du D-fructose suivants :

10

EXEMPLE 1 : Monoesters octanoïques du D-fructose

Rendement = 80 % (pâte ambrée)

Analyse élémentaire : $C_{14}H_{26}O_7$; $M = 306,4$

15

	C %	H %
Calc.	54,89	8,55
Tr.	54,85	8,64

20

Les spectres de RMN du ^{13}C et de spectrométrie de masse sont en accord avec la structure attendue.

EXEMPLE 2 : Monoesters dodécanoïques du D-fructose

25

Rendement = 95 % (pâte ambrée)

Analyse élémentaire : $C_{18}H_{34}O_7$; $M = 362,5$

30

	C %	H %
Calc.	59,65	9,45
Tr.	59,72	9,63

Les spectres de RMN du ^{13}C et de spectrométrie de masse sont en accord avec la structure attendue.

35 **EXEMPLE 3 : Monoesters hexadécanoïques du D-fructose**

Rendement = 65 %

Point de fusion = $61^{\circ}C$

Analyse élémentaire : $C_{22}H_{42}O_7$; $M = 418,6$

40

	C %	H %
Calc.	63,13	10,11
Tr.	63,85	10,45

5

Les spectres de RMN du ^{13}C et de spectrométrie de masse sont en accord avec la structure attendue.

EXEMPLE 4 : Monoesters oléïques du D-fructose

10

Rendement = 87 % (pâte ambrée)

Analyse élémentaire : $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_7$; $M = 444,6$

15

	C %	H %
Calc.	62,30	10,02
Tr.	62,18	9,99

Les spectres de RMN du ^{13}C et de spectrométrie de masse sont en accord avec la structure attendue.

20

EXEMPLES DE COMPOSITIONS

EXEMPLE 1 : Préparation vésiculaire sous forme de crème

25

On prépare tout d'abord une phase lipidique en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Monoesters hexadécanoïques du D-fructose obtenus selon l'Exemple 3	47,5 g
- Cholestérol	47,5 g
- Dicétylphosphate de sodium	5 g

30

Cette phase lipidique, dans une proportion de 5 %, est ensuite utilisée dans la préparation de la composition vésiculaire selon les méthodes classiques, le reste de la composition étant constitué par de l'eau, éventuellement additionnée d'agents de conservation et/ou d'antioxydant et éventuellement d'huile.

35

40

EXEMPLE 2 : Préparation vésiculaire sous forme de crème

On prépare tout d'abord une phase lipidique en procédant au mélange des ingrédients suivants :

	- Monoesters dodécanoïques du D-fructose	62,5 g
5	obtenus selon l'Exemple 2	32,5 g
	- Cholestérol	5 g
	- Dicétylphosphate de sodium	

Cette phase lipidique, dans une proportion de 10 % en poids, est utilisée dans la préparation de la composition vésiculaire selon les méthodes classiques, le reste de la composition étant constitué par de l'eau, éventuellement additionnée d'agents de conservation et/ou d'antioxydant et éventuellement d'huile.

EXEMPLE 3 : Préparation moussante

	- Monoesters octanoïques du D-fructose	5 g
15	obtenus selon l'Exemple 2	40 g
	- Laurysulfate de triéthanolamine à 40 % dans l'eau	4 g
	- Cocoylbétaïne	3 g
	- Diéthanolamide d'acide gras de coprah	0,2 g
	- Conservateurs	100 g
20	- Eau q.s.p.	

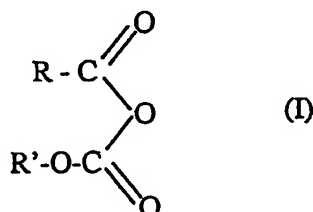
Cette préparation convient particulièrement pour la fabrication d'un produit pour la douche.

EXEMPLE 4 : Préparation d'une émulsion huile-dans-l'eau fluide hydratante

	- Monoesters octanoïques du D-fructose	5 g
	obtenus selon l'Exemple 1	0,2 g
	- Alcool cétylique	0,5 g
	- Acide stéarique	
30	- Stéarate de glycéryle-stéarate de polyéthylèneglycol (100 OE) (50/50)	0,4 g
	- Silicone volatile (cyclométhicone)	5 g
	- Polyisobutylène	2 g
	- Glycérol	4 g
		0,4 g
35	- Polymère carboxyvinyle	0,3 g
	- Hydroxyde de sodium	0,1 g
	- Conservateurs	0,2 g
	- Parfum	100 g
	- Eau distillée q.s.p.	

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de monoesters d'acides gras du D-fructose, caractérisé par le fait qu'il consiste en un premier temps à former dans un solvant organique, un anhydride mixte de formule (I) :



dans laquelle :

- R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ou alcényle, ayant de 7 à 21 atomes de carbone ou R représente un mélange défini de tels radicaux alkyle ou alcényle, et R' représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 10 atomes de carbone, par réaction, en présence d'une base, d'un acide R-COOH, R ayant la même signification que ci-dessus, et d'un chloroformiate d'alkyle ClCOOR', R' ayant la même signification que ci-dessus, et dans un deuxième temps, à faire réagir ledit anhydride mixte de formule (I) en solution dans ledit solvant organique essentiellement en présence d'une base, avec du D-fructose.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant organique est choisi parmi le tétrahydrofuranne, le N,N-diméthylformamide, la pyridine, la N-méthylpyrrolidone, le N,N-diméthylacétamide ou un mélange de ces solvants.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la base est choisie parmi la triéthylamine, la pyridine, la 4-aminopyridine, la tributylamine ou la N-méthylmorpholine.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le D-fructose est mis à réagir en solution dans de la pyridine, de la N-méthylpyrrolidone, du N,N-diméthylformamide ou du N,N-diméthylacétamide.

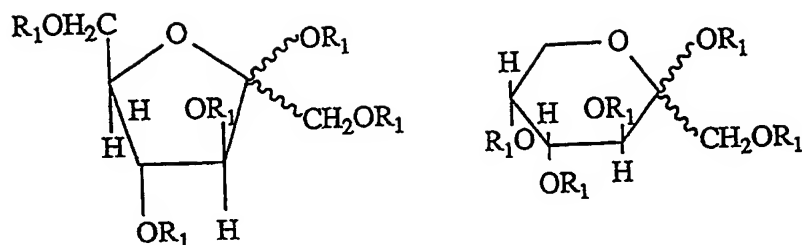
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on fait réagir environ 3 eq. de D-fructose par rapport à l'acide gras.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'après la fin de la réaction et évaporation des solvants, on procède à une chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange de solvants à base de chlorure de méthylène et de méthanol.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'après la fin de la réaction et évaporation des solvants, on procède à une extraction à l'aide d'un mélange de solvants eau-acétate d'éthyle.

8. Monoesters d'acides gras du D-fructose, caractérisés par le fait qu'ils répondent aux formules suivantes :

5



dans lesquelles :

- 10 R_1 représente un atome d'hydrogène ou le radical $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$,
 R représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou alcényle ayant de 7 à 21 atomes de carbone, ou R représente un mélange défini de tels radicaux alkyle ou alcényle,

sous réserve que l'un et seulement l'un des radicaux R_1 représente le radical $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$.

- 15 9. Monoesters d'acides gras du D-fructose selon la revendication 8, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi les :

- monoesters octanoïques du D-fructose,
- monoesters dodécanoïques du D-fructose,
- monoesters hexadécanoïques du D-fructose, et
- monoesters oléïques du D-fructose.

20

10. Composition cosmétique, bucco-dentaire, pharmaceutique ou alimentaire, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule approprié au moins un monoester d'acide gras du D-fructose selon les revendications 8 et 9 ou obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

25

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le monoester d'acide gras du D-fructose est présent à une concentration comprise entre 0,01 et 30 % et de préférence entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

35

40

23 JUIN 1993

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2696467

N° d'enregistrement
national

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9211770
FA 476819
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	WO-A-9 101 322 (I. LALEZARI) * le document en entier *	1-11
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, 1968, Columbus, Ohio, US; abstract no. 67631z, E. REINEFELD ET AL. 'Selective acylation of D-fructose: preparation of surface-active partial esters of fatty acids' * abrégé *	1-11
X D	* abrégé * & ZUCKER vol. 21, no. 9, 1968, pages 236 - 241	8,9
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 169442m, N. KHALED ET AL. 'Synthesis of sugar mono-esters by biocatalysis' * abrégé * & OLEAGINEUX vol. 47, no. 4, 1992, pages 181 - 190	8,9
X	J. AM. OIL CHEM. SOC. vol. 61, no. 11, 1984, pages 1761 - 1765 H. SEINO ET AL. 'Enzymatic synthesis of carbohydrate esters of fatty acid (I) esterification of sucrose, glucose, fructose and sorbitol' * tableau 1 *	8,9
-/--		
Date d'achèvement de la recherche 15 JUIN 1993		Examinateur BRENNAN J.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 01.82 (P0415)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9211770
FA 476819
Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 253924g, L. GUILLARDEAU ET AL. 'Fructose caprylate biosynthesis in a solvent-free medium' * abrégé * & TENSIDE, SURFACTANTS, DETERG. vol. 29, no. 5, 1992, pages 342 - 344 -----	8,9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Date d'achèvement de la recherche 15 JUIN 1993		Examinateur BRENNAN J.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		